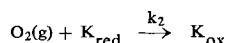
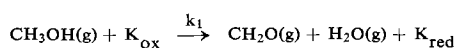


formulierten einen Oxydations-Reduktions-Mechanismus, darstellbar in der Form



Die Geschwindigkeit des Vorgangs bei 270 °C läßt sich durch die Gleichung

$$r = \frac{k_1 \text{PCH}_3\text{OH}}{1 + 0,5(k_1/k_2) \text{PCH}_3\text{OH}/\text{PO}_2}$$

beschreiben.

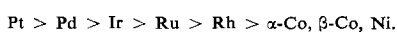
Für Pt, Pd und Ru fanden *F. Hartog, J. H. Tebben* und *C. A. M. Weterings* einen engen Zusammenhang zwischen Hydrierung und Wasserstoff-Deuterium-Austausch von Benzol. In beiden Reaktionen treten chemisorbierte Strukturen des Typs C_6X_6 und C_6X_7 auf, wobei X entweder H oder D bedeutet. Cyclohexen ist Zwischenprodukt der Hydrierung. Nur 1 % des an der Oberfläche gebildeten C_6H_{10} wird, vorwiegend an Ru, als solches desorbiert. Der überwiegende Teil reagiert weiter zu Cyclohexan. Zu diesen Schlüssen führten kinetische Messungen, sowie gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte.

Um weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Eliminierung von Wasser aus Alkoholen zu gewinnen, untersuchten *J. Manassen* und *H. Pines* die Dehydratisierung von cis- und trans-1,4-Cyclohexandiol an Al_2O_3 mit 0 bis 2 Gew.-% Na bei 25 °C. Das trans-Isomer liefert als Hauptprodukt 1,4-Epoxy-cyclohexan. Die Dehydratisierungsgeschwindigkeit des cis-Isomers ist etwa 50-mal langsamer, und Hauptprodukt ist Cyclohexenol. 1,4-Epoxy-cyclohexan kann aus der cis-Verbindung nur nach Isomerisierung entstehen. Wahrscheinlichstes Zwischenprodukt dieser Isomerisierung ist 4-Hydroxycyclohexanon.

In ähnlicher Weise versuchen *P. Andreu, R. Letterer, W. Löw, H. Noller* und *E. Schmitz* bei der HCl-Eliminierung aus Halogenkohlenwasserstoffen an Oxyd- und Salzkatalysatoren Entscheidungen über mögliche Mechanismen zu gewinnen. cis-Chlorstilben ist reaktionsfähiger als die trans-Verbindung. Ein cis-Mechanismus scheint deshalb bevorzugt. 2-Chlorbutan bildet das thermodynamisch weniger stabile cis-2-Buten leichter als trans-2-Buten. Analoge Verhältnisse findet man bei 1-Chlorbutan. Wertvolle Hinweise lieferte neben der HCl-Eliminierung die Addition von DCl an Olefine.

Einem bisher in der heterogenen Katalyse etwas vernachlässigten Gebiet widmeten sich *M. Kraus, K. Kochloefl, L. Beránek* und *V. Bažant*. Sie untersuchten für die Entalkylierung von Alkyl- und Dialkylphenolen an saurem Aluminiumoxyd, für die Hydrogenolyse von Alkyl- und Dialkylphenolen an Ni und für die Dehydratisierung von sekundären Alkoholen an Al_2O_3 den Einfluß der Struktur des Substrats auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Von entscheidender Bedeutung sind sterische Faktoren, während eine mögliche Wirkung veränderter Elektronenstruktur offenbar durch die Chemisorption am Kontakt verhindert wird.

An kubisch flächenzentrierten und hexagonalen Metallen verfolgten *K. Hirota* und *T. Ueda* den selektiven Isotopenaustausch zwischen p-Xylol und schwerem Wasser. Pt und Pd tauschen sowohl Methyl- als auch Ringwasserstoff aus, Ir, Ru, Rh ebenfalls, jedoch weniger schnell, Co, Ni nur Methylwasserstoff, während Ag und Cu inaktiv sind. Das Verhältnis von Ring- und Methylwasserstoffaustausch fällt in der Reihe



Es besteht eine Parallele zwischen dem kleinsten Atomabstand der Metalle und diesem Verhältnis.

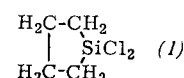
Y. Izumi und Mitarbeiter berichteten über Fortschritte in der asymmetrischen Synthese von Aminosäuren, Reaktionen also, die zum Verständnis von Enzymreaktionen von Bedeutung sind. Die Autoren modifizierten Raney-Nickel mit Glutaminsäure und 2-Methylglutaminsäure sowie mit L-Threonin und L-Allothreonin. Es konnte eine asymmetrische Hydrierung von Methylacetoacetat zu 72 % L-Methyl-2-hydroxybutyrat und 28 % D-Form erzielt werden.

[VB 851]

Metallorganische Verbindungen

Vom 9. bis 11. Juni 1964 veranstaltete die Abteilung „Organometallic Chemistry“ der New York Academy of Sciences in New York einen Kongreß über „Industrial Synthesis and Applications of Organometallics“.

E. G. Rochow (Cambridge, Mass.) behandelte die Übertragung der Synthese von Alkylsiliciumhalogeniden auf Ge, Sn, P, As und Sb durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Legierungen der betreffenden Elemente mit Cu bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C. Bei der Reaktion von α,ω -Dihalogeniden mit Silicium, das 10–25 % Cu enthält, entstehen – je nach Kettenlänge der Alkylendihalogenide – Alkylsiliciumhalogenide, z. B. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, oder cyclische Verbindungen (1) mit Si als Heteroatom.



G. J. M. van der Kerk (Utrecht) gab einen Überblick über die Additionsreaktionen von Metallhydriden an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. Polarität der Bindung, Polarisierbarkeit und sterische Faktoren entscheiden, ob die Anlagerung polar oder radikalisch verläuft. Während z. B. die Addition von Aluminiumhydrid-Verbindungen polar verläuft, treten bei den Zinnhydriden je nach Reaktionsbedingungen beide Möglichkeiten auf, d. h. sowohl Organoaluminium-Verbindungen als auch Radikalbildner katalysieren die Addition von Zinnhydriden an ungesättigte Verbindungen. Bei der Reaktion bifunktioneller Zinnhydride (z. B. R_2SnH_2) mit Alkinen oder Diolefinen erhält man entweder Hochpolymere oder Zinn-Heterocyclen.

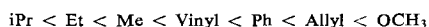
W. J. Considine, A. Ross und *R. J. Daum* (Rahway, N. Y.) befaßten sich in getrennten Vorträgen mit der Synthese von Organozinn-Verbindungen über Grignard-Verbindungen (wie sie in den USA industriell durchgeführt wird, obwohl der Preis pro Äquivalent Metallalkyl bei den Grignard-Verbindungen etwa doppelt so hoch ist wie bei den entsprechenden, durch unmittelbare Synthese gewonnenen Aluminiumalkylen). Sie beschrieben die industriellen Anwendungen der Organozinn-Verbindungen als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid (z. B. Dibutylzinn-dimaleinat oder -dilaurenat) oder für chlorierte Schmieröle, Kautschukarten und chlorierte Lösungsmittel.

Aus der Übersicht von *H. Lehmkuhl* (Mülheim/Ruhr) über neue Entwicklungen auf dem Gebiet der aluminiumorganischen Verbindungen verdienen die Aluminiumtrialkenyl-Verbindungen Erwähnung, die sich aus (neuerdings leicht zugänglichen) α,ω -Diolefinen und z. B. Aluminiumtriisobutyl synthetisieren lassen. Sie dienen als Zwischenprodukte für die Synthese langkettiger, bifunktioneller aliphatischer Verbindungen. Aluminiumorganische Komplexverbindungen können in elektrochemischen Großprozessen Verwendung finden, z. B. zur Herstellung von Tetraäthyl- oder Tetramethylblei, für die Gewinnung von Natrium aus Natriumamalgam und in der Raffination von Natrium und Aluminium zu hoher Reinheit.

M. Tsutsui (New York) hat die große Zahl von Organoübergangsmetall-Verbindungen kritisch gesichtet, für die σ -Bindungen behauptet worden waren; übrig blieb eine relativ kleine Zahl sehr reaktionsfähiger Verbindungen des Ti, Cr, Cu, Ag und Au, die teilweise durch Anlagerung starker Elektronendonatoren stabilisiert werden können. Die Alkyltitan-Verbindungen können als Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

Therapeutische Anwendungen von Organometallverbindungen behandelte H. L. Yale (New Brunswick, N.J.). Aus der großen Zahl bekannter Organoarsen- und -antimon-Verbindungen werden nur wenige als Therapeutika benutzt. Mit ^{203}Hg markierte organische Quecksilber-Verbindungen finden Anwendung zur radiographischen Lokalisierung von Gehirntumoren.

R. Dessy (Cincinnati, Ohio) untersuchte die Austauschreaktionen zwischen Organometallverbindungen $\text{R}-\text{m}$ und $\text{R}'-\text{m}'$. Die Gleichgewichtslage ist eine Funktion der Differenz der Elektronegativitäten der Reste R und R' und der elektropositiven Eigenschaften der Metalle m und m': das elektropositivere Metall bevorzugt den elektronegativeren Rest. Für die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten lassen sich die Liganden nach steigender Negativität ordnen:



[VB 840]

Strahleninduzierte Chemilumineszenz

M. Höfert, München

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen,
am 26. Juni 1964

Tetralin, Cyclohexan, Cumol, Ölsäure, Ölsäure-n-butylester und Linolsäure zeigen unter Sauerstoffeinfluß bei Zimmertemperatur eine stationäre Lichtemission der Größenordnung 10^3 Photonen/ $\text{cm}^3\text{-sec}$, die mit der Autoxydation der Substanzen in Verbindung gebracht wird.

Diese Chemilumineszenz konnte mit einer Apparatur zur „Lichtquantenzählung“ nachgewiesen werden, wobei die Meßeffekte mit 25 Photonen/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ deutlich über dem „Rauschäquivalent“ der verwendeten Multiplier von 10–20 Photonen/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ lagen. Das extreme Signal-Rauschverhältnis

wurde durch Verwendung eines Photovervielfachers 6256 A der Firma EMI erreicht. Durch Kühlung mit Trockeneis, Einstellung des Diskriminators, magnetische und elektrische Abschirmung der Röhre und durch eine Schaltung zur Unterdrückung von Impulsschauern konnte das Rauschen auf eine durchschnittliche Impulsrate von 30–50 Imp./min herabgedrückt werden. Die Apparatur gestattete ferner die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Lichtemission nach Röntgenbestrahlung sowie die Bestimmung des Spektrums der Chemilumineszenz. Bei Temperaturerhöhung nimmt die stationäre Lichtemission der untersuchten Proben zu, die daraus berechnete Aktivierungsenergie liegt bei 15 kcal/Mol. Nach Sauerstoffentzug (eingehend untersucht wurde das Verhalten von Ölsäure-n-butylester) wird eine Abnahme der Lumineszenz festgestellt, so daß die Natur des Leuchtens als Chemilumineszenz verbunden mit einer Oxydation bestätigt werden konnte.

Nach den klassischen Vorstellungen über die Autoxydation organischer Verbindungen sind freie Radikale Träger der Reaktionskette, so daß eine Bestrahlung durch Erzeugung aktivierter Moleküle den chemischen Umsatz beeinflussen sollte. Tatsächlich findet man bei allen untersuchten Systemen nach Bestrahlung mit Licht und Röntgenstrahlen (1–10 kR) eine Erhöhung der Lichtemission (maximal 10^4 Photonen/ $\text{cm}^3\text{-sec}$). Bei Zimmertemperatur lassen sich zwei Abklingvorgänge unterscheiden: nach Ablauf der schnellen Phase (ungefähr 6 min nach Bestrahlungsende) wird ein langsamer Abfall über etwa 30 min sichtbar. Temperaturerhöhung drängt den schnellen Intensitätsabfall bei den meisten Substanzen zurück, und die langsame Phase wird vorherrschend. Dieses Verhalten konnte qualitativ durch Integration des Gleichungssystems der autoxydativen Kettenreaktion am Analogrechner unter der Annahme eines Rekombinationsleuchtens beim Zusammentreffen zweier Peroxyradikale bestätigt werden. Die Lichtemission hat für alle untersuchten Substanzen ein deutliches Maximum im blau-grünen Spektralbereich, entsprechend einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 55$ kcal/Mol.

Als Radikalfänger oder Inhibitoren bekannte Stoffe (Ionol, β -Naphthol, Thiophenol) zeigen in einer Konzentration von 0,05 M eine deutliche Verminderung der Lichtemission in den Proben nach Strahleneinwirkung.

Die Versuchsergebnisse stützen die Hypothese strahleninduzierter freier Radikale und gleichzeitig die Gültigkeit des klassischen Mechanismus der Kettenreaktion nach Einwirkung ionisierender Strahlung im untersuchten Dosisleistungsreich (0,1–2 kR/min). [VB 835]

RUNDSCHAU

Einen neuen Kristallwachstumsmechanismus fanden R. S. Wagner und W. C. Ellis bei der Untersuchung der Whiskerbildung. Der sog. Dampf-Flüssig-Fest-Mechanismus kann zur Züchtung von Whiskern wie auch von gewöhnlichen Einkristallen dienen. Kennzeichnend ist, daß die Materialabscheidung aus der Gasphase an einem eine geeignete Verunreinigung enthaltenden Flüssigkeitströpfchen erfolgt. Beispielsweise bringt man zur Züchtung von Silicium-Kristallen eine Gold-Partikel von 10 μ bis 1 mm Durchmesser auf einen Silicium-Kristall. Dieser wird erhitzt, so daß die Gold-Partikel schmilzt und eine an Silicium gesättigte Gold-Silicium-Legierung bildet. Leitet man nun ein SiCl_4/H_2 -Gemisch über das Flüssigkeitströpfchen, so zersetzt sich das Gasgemisch an dem Tröpfchen, und dieses nimmt Silicium auf. Da hierdurch eine Übersättigung an Si eintritt, wird das überschüssige Silicium aus dem Tröpfchen ausgeschieden. Auf diese Weise wächst aus der Silicium-Unterlage langsam ein Kristall heraus, der an seiner Spitze das Gold-Silicium-Tröpfchen trägt. Für diesen Kristallwachstumsmechanismus ist das Vorhandensein von Kristallfehlern offenbar unnötig. / Chem. Engng. News 42, Nr. 11, 48 (1964) / -Ko. [Rd 82]

Die gaschromatographische Trennung isotoper Moleküle gelang J. W. Root, E. K. C. Lee und F. S. Rowland. Sie benutzten ein System aus zwei gleichen Kolonnen, welches durch eine geeignete Schaltung von den zu trennenden Gasen mehrfach durchlaufen werden kann. Mit dieser Anordnung konnten CH_4 und CD_4 sowie C_4H_{10} und C_4D_{10} getrennt werden. Cyclobutan und einfach tritiiertes Cyclobutan ließen sich bisher nur partiell trennen. / Science (Washington) 143, 676 (1964) / -Ko. [Rd 83]

Die Reaktion von Tetrakis(trifluormethyl)-diarsin mit Metallcarbonylen untersuchten W. R. Cullen und R. G. Hayter. Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl) und Bis(cyclopentadienylmolybdäntricarbonyl) liefern mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ die einkernigen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_3]$ als flüchtige, leicht lösliche Substanzen. Bei UV-Bestrahlung dimerisieren beide Komplexe unter CO-Abspaltung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_2]_2$ mit Arsenbrücken-Struktur. Die Eisen-Verbindung existiert nach Ausweis der ^1H - und ^{19}F -